

OLEFIN OLIGOMERIZATION CATALYST AND OLEFIN OLIGOMERIZATION USING THE SAME

Publication number: JP9194524

Publication date: 1997-07-29

Inventor: OGURI MOTOHIRO; YAMAMOTO TOSHIHIDE;
AOYAMA TAKAMITSU; MIMURA HIDEYUKI; KOIE
YASUYUKI

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- **international:** **C08F4/642; C08F4/60; C08F4/69; C08F10/00;**
C08F4/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/69; C08F4/642;
C08F10/00

- **European:**

Application number: JP19960081612 19960403

Priority number(s): JP19960081612 19960403; JP19950296847 19951115

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP9194524**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a highly stable olefin oligomerization catalyst capable of giving 1-hexane useful as a feedstock comonomer for linear low-density polyethylene in high selectivity and yield, composed of each specific chromium compound, alkylmetal compound, and metal imide compound. **SOLUTION:** This catalyst comprises (A) a chromium compound (pref. 0.01&mu mol to 10mmol/L in concentration) of formula I ((m) is 1-6; (n) is 0-4; A is a 1-2C alkyl, aryl, etc.; B is a nitrogen-contg. compound, phosphorus-contg. compound, etc.) such as chromium (II) dimethyl, (B) pref. 10-2000eq. (per mol of the component A) of an alkylmetal compound of formula II ((p+q) is 1-3; M is lithium, magnesium, etc.; R is a 1-10C alkyl; X is H, an alkoxy, etc.) such as methylolithium, and (C) pref. 1-300eq. of a metal imide compound of formula III ((d) is 1-4; M is a group IA or IIA metal element; Z is an imido structural unit-bearing nitrogen-contg. heterocycle) such as N-(trimethylsilyl) maleimide.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-194524

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 4/69	M F G		C 08 F 4/69	M F G
4/642	M F G		4/642	M F G
10/00			10/00	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全10頁)

(21)出願番号 特願平8-81612	(71)出願人 000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22)出願日 平成8年(1996)4月3日	(72)発明者 小栗 元宏 三重県四日市市別名6-7-8
(31)優先権主張番号 特願平7-296847	(72)発明者 山本 敏秀 三重県四日市市別名3-5-1
(32)優先日 平7(1995)11月15日	(72)発明者 青山 隆充 三重県四日市市羽津乙129
(33)優先権主張国 日本 (J P)	(72)発明者 三村 英之 三重県四日市市羽津乙129
	(72)発明者 鯉江 泰之 三重県員弁郡東員町城山2-26-14

(54)【発明の名称】 オレフィン低重合触媒及びそれを用いたオレフィンの低重合方法

(57)【要約】

【課題】 オレフィンの低重合反応、特にエチレンからLLDPEの原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造し、かつ取り扱いに容易な工業的に有利な触媒系を提供すること、及び上記オレフィン低重合触媒を用いて行うオレフィンの低重合方法を提供する。

【解決手段】 クロム化合物、アルキル金属化合物及び一般式M(Z)_d (式中、dは1~4の整数、Mは周期律表第IA、IIIA、IB、IIB、IIB若しくはIVB族の置換基含有又は無置換の金属元素を表し、Zはイミド構造単位を有する含窒素複素環を表す。さらに、含窒素複素環の窒素と金属元素Mとの間が結合した構造を有する)で示される金属イミド化合物からなるオレフィン低重合触媒

【特許請求の範囲】

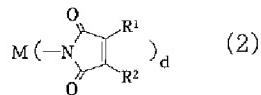
【請求項1】 クロム化合物、アルキル金属化合物及び下記一般式(1)



(式中、dは1~4の整数である。Mは周期律表第IA、IIIA、IB、IIB、IIIB若しくはIVB族の置換基含有又は無置換の金属元素を表し、Zはイミド構造単位を有する含窒素複素環を表す。さらに、含窒素複素環の窒素と金属元素Mとの間が結合した構造を有する)で示される金属イミド化合物からなるオレフィン低重合触媒。

【請求項2】 金属イミド化合物が下記一般式(2)

【化1】



(式中、dは1~4の整数である。Mは周期律表第IA、IIIA、IB、IIB、IIIB若しくはIVB族の置換基含有又は無置換の金属元素を表す。R¹、R²はそれぞれ水素、炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン原子、アリール基、又はR¹、R²が炭素-炭素結合により結合した環状置換基からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される金属マレミド化合物であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン低重合触媒。

【請求項3】 クロム化合物が下記一般式(3)



(式中、mは1~6の整数であり、nは0~4の整数である。またAは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アレン、アルコキシ基、カルボキシレート基、β-ジケトナート基、β-ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、硝酸基、硫酸基、過塩素酸基、カルボニル並びに酸素からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のオレフィン低重合触媒。

【請求項4】 アルキル金属化合物が下記一般式(4)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1~3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1~10のアルキル基より選ばれた少なくとも1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載のオレフィン低重合触

媒。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のオレフィン低重合触媒に、更にハロゲン化物が含まれることを特徴とするオレフィン低重合触媒。

【請求項6】 ハロゲン化物が下記一般式(5)



(式中、iは0~4の整数であり、jは0~1の整数であり、またkは1~4の整数である。R'は水素又は炭素数1~20の炭化水素を表し、M'は周期律表第IA、IIIA、VIIA、IIB、IIIB、IVB若しくはVB族の元素を表し、X'はハロゲン原子より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項5に記載されたオレフィン低重合触媒。

【請求項7】 請求項1乃至請求項6のいずれかに記載のオレフィン低重合触媒に更にルイス酸が含まれることを特徴とするオレフィン低重合触媒。

【請求項8】 ルイス酸が下記一般式(6)



(式中、1は2~4の整数であり、Mは周期律表第IIB、IIIB又はIVB族の元素を表し、Arはアリール基より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項7に記載のオレフィン低重合触媒。

【請求項9】 請求項1乃至請求項8に記載されたオレフィン低重合触媒の存在下で、オレフィンを低重合することを特徴とするオレフィンの低重合方法。

【請求項10】 オレフィンがエチレンであり、主生成物が1-ヘキセンであることを特徴とする請求項9に記載のオレフィンの低重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、クロム化合物、アルキル金属化合物及び金属イミド化合物からなるオレフィンの低重合触媒、及びこれを用いたオレフィンの低重合方法に関する。さらに詳しくは、特にエチレンから線状低密度ポリエチレン(LDPE)の原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく、かつ高選択的に製造しうるエチレンの低重合触媒、およびこれを用いたエチレンの低重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エチレン等のオレフィンを低重合して1-ヘキセンを製造する反応において、クロム触媒を用いることは公知である。例えば、米国特許第3347840号明細書及び特開昭62-265237号公報には、クロム化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドからなる触媒系が開示されている。また、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ビロール含有化合物、金属アルキルおよびハライドからなる触媒系が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、米国特許第3347840号明細書及び特開昭62-265237号公報に記載の方法では、一定の物性を有するポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドを再現性よく合成することが難しかったり、保存安定性に乏しい等、触媒の再現性の点で問題があった。また低重合反応終了時に廃クロム触媒の処理を必要とするが、主触媒金属であるクロムは構造によっては極めて毒性が強い化合物を作る。それ故、安全性の面から、クロム金属の使用量をできるだけ少なくする必要があるが、前記記載の方法では触媒活性が十分でなく、クロム金属を大量に用いなければならないという問題もあった。

【0004】また、特開平6-239920号公報に記載の方法は、触媒活性を著しく改善しており、クロム金属の使用量を抑制する点では優れている。しかしながら、触媒の一成分であるピロールは、着色して劣化しやすい等、保存安定性に乏しく不安定な化合物であるため、取り扱いが難しく、工業的な触媒としてはまだ十分なものではなかった。

【0005】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はオレフィンの低重合反応、特にエチレンからLLDPEの原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造し、かつ取り扱いに容易な工業的に有利な触媒系を提供すること、及び上記オレフィン低重合触媒を用いて行うオレフィンの低重合方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、クロム化合物、アルキル金属化合物及び安定性が高く、取り扱いの容易な特定のイミド化合物からなる触媒を用いてオレフィンの低重合反応を行うと、非常に高い活性で低重合反応が進行することを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、クロム化合物、アルキル金属化合物及び下記一般式(1)

M(Z)_d (1)

(式中、dは1~4の整数である。Mは周期律表第IA、IIIA、IB、IIB、IIIB若しくはIVB族の置換基含有又は無置換の金属元素を表し、Zはイミド構造単位を有する含窒素複素環を表す。さらに、含窒素複素環の窒素と金属元素Mとの間が結合した構造を有する)で示される金属イミド化合物からなるオレフィン低重合触媒及びこの触媒の存在下にオレフィンを低重合する方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳しく説明する。

【0009】本発明において使用される金属イミド化合

物は、下記一般式(1)

M(Z)_d (1)

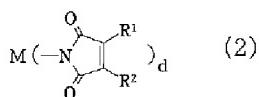
(式中、dは1~4の整数である。Mは周期律表第IA、IIIA、IB、IIB、IIIB若しくはIVB族の置換基含有又は無置換の金属元素を表し、Zはイミド構造単位を有する含窒素複素環を表す。さらに、含窒素複素環の窒素と金属元素Mとの間が結合した構造を有する)で示される化合物である。

【0010】上記一般式(1)において、Mとしては、例え、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、銀、亜鉛、水銀、ボロン、アルミニウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、又はすず等が挙げられる。置換基としては、特に限定するものではないが、例え、アルキル基やアリール基が挙げられる。アルキル基としては、特に限定するものではないが、例え、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、オクタデシル基、ベンジル基等が挙げられる。また、アリール基としては、特に限定するものではないが、例え、フェニル基、トルイル基等が挙げられる。

【0011】上記一般式(1)で示される金属イミド化合物としては、特に限定するものではないが、例え、N-(トリメチルシリル)マレイミド、N-(トリメチルシリル)コハクイミド、N-(トリメチルシリル)シトラコンイミド、N-(トリメチルシリル)-2-ブテン-2,3-ジカルボキシミド、N-(トリメチルシリル)-1-シクロヘキサ-1,2-ジカルボキシミド、N-(トリメチルシリル)-3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミド、N-(トリメチルシリル)スクシンイミド、N-(トリエチルシリル)マレイミド、N-(トリ-n-プロピルシリル)マレイミド、N-(トリ-n-ヘキシルシリル)マレイミド、N-(トリベンジルシリル)マレイミド、N-(n-ブチルジメチルシリル)マレイミド、N-(t-ブチルジメチルシリル)マレイミド、N-(ジメチルゼキシルシリル)マレイミド、N-(n-オクチルジメチルシリル)マレイミド、N-(n-オクタデシルジメチルシリル)マレイミド、N-(ベンジルジメチルシリル)マレイミド、N-(メチルジブチルシリル)マレイミド、N-(フェニルジメチルシリル)マレイミド、N-(p-メトキシフェニルジメチルシリル)マレイミド、N-(p-トルイルジメチルシリル)マレイミド、N-(トリフェニルシリル)マレイミド、N-(トリブチルチル)マレイミド、N-(トリオクチルチル)マレイミド、N-(ジイソブチルアルミニウム)マレイミド、N-(ジエチルアルミニウム)マレイミド、水銀マレイミド、銀マレイミド、カルシウムマレイミド、カリウムマレイミド、ナトリウムマレイミド、リチウムマレイミド等が挙げられる。これらのうち活性の面から下記一般式(2)

【0012】

【化2】



【0013】(式中、dは1~4の整数である。Mは周期律表第IA、IIIA、IB、IIB、IIB族若しくはIVB族の置換基含有又は無置換の金属元素を表す。R¹、R²はそれぞれ水素、炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン原子、アリール基、又はR¹、R²が炭素一炭素結合により結合した環状置換基からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される金属マレイミド化合物が好ましく用いられる。より好ましくは、N-(トリメチルシリル)マレイミドやN-(トリプチルチル)マレイミドが用いられる。また、前記金属イミド化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。これらの金属イミド化合物は、必ずしも単離精製品を使用する必要はなく、系中で合成後、単離することなく、そのままオレフイン低重合触媒の一成分として用いてもよい。

【0014】金属イミド化合物の使用量は、通常クロム化合物1モルに対して0.1~1,000当量であり、好ましくは0.5~500当量、より好ましくは1~300当量である。金属イミド化合物の使用量がクロム化合物1モルに対して0.1当量未満の場合は低重合反応活性が十分得られず、多量のポリマーを副生する。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して1,000当量を越える場合には触媒活性が低下する傾向にあり、経済的に好ましくない。

【0015】ここで、本発明で用いられる金属イミド化合物、特にIIB族及びIVB族の金属イミド化合物は、アルキル基置換金属を有することから、イミド化合物の有機溶媒への溶解性が高く、後述の反応溶媒の使用量を低減する利点がある。

【0016】ここで、上記一般式(1)で示される金属イミド化合物の合成法は、特に限定するものではなく、公知の方法で合成できる。例えば、IA及びIIIA族金属のイミド化合物は、リチウム、ブチリチウム、ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、臭化メチルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等のIA及びIIIA族金属化合物とイミド化合物を反応させることで合成できる。又、IB及びIIB族金属のイミド化合物は、硝酸銀、塩化銀、塩化水銀等のIB及びIIB族金属化合物とイミド化合物をアルカリの存在下で反応させることで合成できる。IIB族及びIVB族金属のイミド化合物は、トリメチルシリルクロリド、トリプチルシリルクロリド、トリプチルチルクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド等のIIB族及びIVB族の金属塩化物とイミド化合物をアルカリの存在下で反応させたり、前

記のIIB族及びIVB族の金属塩化物とIA、IIA、IB、IIB族の金属イミド化合物を反応させたり、又、トリプチルチルヒドリド、トライソブチルアルミニウムヒドリド等のIIB族及びIVB族の金属ヒドリドとイミド化合物を反応させることで合成できる。具体的には、Polymer Journal, 24, 679 (1992)によれば、N-(トリアルキルシリル)マレイミドは、マレイミド又は銀マレイミドとトリアルキルシリルクロリドを3級アミン化合物存在下で反応させ、次いで蒸留または再結晶して合成される。また、Journal of Organic Chemistry, 39, 21 (1974)によれば、銀マレイミドは、マレイミドと硝酸銀をエタノール/ジメチルスルホキシド中で苛性ソーダ存在下で反応させて合成される。

【0017】本発明で使用されるクロム化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、下記一般式(3)



(式中、mは1~6の整数であり、nは0~4の整数である。またAは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アレーン、アルコキシ基、カルボキシレート基、 β -ジケトナート基、 β -ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、硝酸基、硫酸基、過塩素酸基、カルボニル並びに酸素からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして用いられる。

【0018】上記一般式(3)において、炭素数1~20のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリール基、ネオペンチル基、シクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基又はトリメチルシリルメチル基等が挙げられる。炭素数6~20のアリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基又はトルイル基等が挙げられる。炭素数6~20のアレーンとしては、特に限定するものではないが、例えば、ベンゼン、エチルベンゼン又はヘキサメチルベンゼン等が挙げられる。炭素数1~20のアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基又はフェノキシ基等が挙げられる。炭素数1~20のカルボキシレート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセテート基、プロピオネート基、ブチレート基、ネオペンタノエート基、2-エチルヘキサノエート基、オキシ-2-エチルヘキサノエート基、イソオクタノエート基、ジクロロエチルヘキサノエート基、ラウレート基、ステアレート基、オレエート基、ベンゾエート基、又はナフテネート

基等が挙げられる。炭素数1～20の β -ジケトナート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセトナート基、トリフルオロアセチルアセトナート基、ヘキサフルオロアセチルアセトナート基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート基、1, 3-ブタンジオナート基、2-メチル-1, 3-ブタンジオナート基、ベンゾイルアセトナート基等が挙げられる。炭素数1～20の β -ケトエステル基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセテート基等が挙げられる。アミド基としては、特に限定するものではないが、例えば、ジメチルアミド基又はジシクロヘキシリルアミド基が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。

【0019】上記一般式(3)において、窒素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、アミン、ピリジン、アミド、又はニトリル等が挙げられる。リン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ホスフィン、ホスファイト、又はホスフィンオキシド等が挙げられる。酸素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、水、無水カルボン酸、エステル、エーテル、アルコール又はケトン等であり、硫黄含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、二硫化炭素、スルファン、チオフェン、又はスルフィド等が挙げられる。

【0020】上記一般式(3)で示されるクロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、クロム(I I)ジメチル、クロム(I I I)トリメチル、クロム(I V)テトラメチル、クロム(I I I)トリス(カーアリル)、二クロム(I I)テトラキス(カーアリル)、クロム(I V)テトラキス(ネオペンチル)、クロム(I V)テトラキス(トリメチルシリルメチル)、クロム(I I)ビス(シクロペントジエニル)、クロム(I I)ビス(ペンタメチルシクロペントジエニル)、クロム(I I I)トリス(π-アリル)、クロム(I V)テトラキス(π-アリル)、クロム(I I)ジフェニル、クロム(O)ビス(ベンゼン)、クロム(I I)ジフェニル(ベンゼン)、クロム(O)ビス(エチルベンゼン)、クロム(O)ビス(ヘキサメチルベンゼン)、クロム(I)シクロペントジエニル(ベンゼン)、クロム(I V)テトラメトキシド、クロム(I V)テトラエトキシド、クロム(I V)テトラプロポキシド、クロム(I V)テトラヘキシリオキシド、クロム(I V)テトラステアリオキシド、クロム(I V)テトラフェノキシド、クロム(I I)ビス(アセテート)、クロム(I I)トリス(アセテート)、クロム(I I)ビス(プロピオネート)、クロム(I I I)トリス(プロピオネート)、クロム(I I I)トリス(ブチレート)、クロム(I I)ビス(2-エチルヘキサノエート)、クロム

(I I I)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(I I)ビス(イソオクタネート)、クロム(I I)トリス(イソオクタネート)、クロム(I I I)トリス(オキシ-2-エチルヘキサノエート)、クロム(I I I)トリス(ジクロロエチルヘキサノエート)、クロム(I I I)トリス(ネオペンタノエート)、クロム(I I)ビス(ネオペンタノエート)、クロム(I I)トリス(ラウレート)、クロム(I I)ビス(ラウレート)、クロム(I I I)トリス(ステアレート)、クロム(I I)ビス(ステアレート)、クロム(I I)トリス(オレエート)、クロム(I I)ビス(オレエート)、クロム(I I I)トリス(ベンゾエート)、クロム(I I)ビス(ナフテネート)、クロム(I I)トリス(ナフテネート)、クロム(I I)オキザレート、クロム(I I)ビス(アセチルアセトナート)、クロム(I I I)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(I I I)トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)、クロム(I I I)トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)、クロム(I I I)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、クロム(I I I)トリス(1, 3-ブタンジオナート)、クロム(I I I)トリス(2-メチル-1, 3-ブタンジオナート)、クロム(I I I)トリス(ベンゾイルアセトナート)、クロム(I I I)トリス(アセチルアセテート)、クロム(I I I)トリス(ジメチルアミド)、クロム(I I I)トリス(ジシクロヘキシリルアミド)、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、塩化クロミル、過塩素酸クロム、二塩化ヒドロキシクロム、硝酸クロム、硫酸クロム等が挙げられる。

【0021】さらに、トリクロロトリアニリンクロム(I I I)、ジクロロビス(ピリジン)クロム(I I)、ジクロロビス(4-エチルピリジン)クロム(I I)、トリクロロトリピリジンクロム(I I I)、トリクロロトリス(4-イソプロピルピリジン)クロム(I I I)、トリクロロトリス(4-エチルピリジン)クロム(I I I)、トリクロロトリス(4-フェニルピリジン)クロム(I I I)、トリクロロ(1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン)クロム(I I I)、ジクロロジニトロシルビス(4-エチルピリジン)クロム(I I)、ジクロロジニトロシルビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(I I)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(I I)、トリクロロトリス(トリフェニルホスフィン)クロム(I I I)、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-エチルホスフィン]クロム(I I I)、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-ヨーピロビルホスフィン]クロム(I I I)、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-ヨーピロビルホスフィン]クロム(I I I)、

シクロヘキシルホスフィン】クロム(III)、トリクロロ[1,1,1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタン]クロム(III)、トリクロロ[トリス(2-ジエチルホスフィノエチル)ホスフィン]クロム(III)、トリクロロビス(トリブチルホスフィン)クロム(III)ダイマー、トリクロロトリス(ブチルアセテート)クロム(III)、トリクロロトリス(エチルアセテート)クロム(III)、トリクロロトリス(テトラヒドロフラン)クロム(III)、トリクロロトリス(ジオキサン)クロム(III)、トリクロロトリス(iso-プロパノール)クロム(III)、トリクロロトリス(2-エチルヘキサノール)クロム(III)、トリフェニルトリス(テトラヒドロフラン)クロム(III)、クロム(III)トリス(アセテート)無水酢酸付加物、ヒドリドトリカルボニル(カーシクロペントジエニル)クロム(III)等が挙げられる。

【0022】これらのうち取り扱いやすさ及び安定性の面から、カルボキシレート基を有するクロムカルボキシレート化合物及び β -ジケトナート基を有するクロム β -ジケトナート化合物が好ましく用いられる。より好ましくは、クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ナフテネート)、クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)が用いられる。また、上記クロム化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0023】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(4)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q≤3であって、しかもp+qは1~3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1~10のアルキル基より選ばれた少なくとも1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0024】上記一般式(4)において、炭素数1~10のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、又はオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、又はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するもの

ではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素が挙げられる。

【0025】なお、上記一般式(4)において、MがA1で、pとqがそれぞれ1,5のとき、A1R_{1,5}X_{1,5}となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的にA_{1,2}R₃X₃のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0026】上記一般式(4)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルブロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。これらのうち入手の容易さ及び活性の面からアルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、さらに好ましくはトリエチルアルミニウムやトリイソブチルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0027】アルキル金属化合物の使用量は、通常クロム化合物1モルに対して0.1~10,000当量であり、好ましくは3~3,000当量、より好ましくは10~2,000当量である。

【0028】本発明のオレフィンの低重合触媒は、前記のクロム化合物、アルキル金属化合物及び金属イミド化合物を原料として、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されないが、例えば、低重合反応原料であるオレフィンの存在下にクロム化合物、アルキル金属化合物及び金属イミド化合物を接触させて触媒を調製し、接触と同時に低重合反応を開始する方法、又はクロム化合物、アルキル金属化合物及び金属イミド化合物を前もって接触させて触媒を調製した後、オレフィンと接触させて低重合反応を行う方法が採られる。具体的には、前者の場合は、(1)クロム化合物、アルキル金属化合物、金属イミド化合物及びオレフィン

をそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム化合物、金属イミド化合物及びオレフィンを導入する、(3)クロム化合物、金属イミド化合物を含む溶液にアルキル金属化合物及びオレフィンを導入する、(4)アルキル金属化合物及び金属イミド化合物を含む溶液にクロム化合物及びオレフィンを導入する、(5)クロム化合物を含む溶液にアルキル金属化合物、金属イミド化合物及びオレフィンを導入する、といった方法により触媒を調製することができる。又、後者の場合は、(1)クロム化合物および金属イミド化合物を含む溶液にアルキル金属化合物を導入する、(2)アルキル金属化合物及び金属イミド化合物を含む溶液にクロム化合物を導入する、(3)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム化合物及び金属イミド化合物を導入する、(4)クロム化合物を含む溶液に金属イミド化合物とアルキル金属化合物を導入する、という方法により触媒を調製することができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限はされない。

【0029】この触媒系を調製する際の、クロム化合物の濃度は特に制限されないが、通常溶媒1リットルあたり、0.001マイクロモル～100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル～10ミリモルの濃度で使用される。またここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また反応原料のオレフィンそのもの、あるいは反応生成物、例えば、ブテン、1-ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン等のオレフィン類を溶媒として用いることもできる。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、触媒調製時の触媒濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0030】また、クロム化合物、アルキル金属化合物及び金属イミド化合物を接触させる際の温度は通常-100～250°C、好ましくは0～200°Cである。触媒系の調製時間は特に制限されず、通常0分～24時間、好ましくは0分～2時間である。なお、触媒調製のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、触媒調製原料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0031】本発明によれば、上記の如く調製されたクロム化合物、アルキル金属化合物及び金属イミド化合物からなる触媒系に、更にハロゲン化物を添加し、オレフィンの低重合触媒として供される。ハロゲン化物の共存

により触媒活性の向上やポリマーの副生を抑制する等の効果が認められる。

【0032】本発明において使用されるハロゲン化物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(5)



(式中、iは0～4の整数であり、jは0～1の整数であり、またkは1～4の整数である。R'は水素又は炭素数1～20の炭化水素を表し、M'は周期律表第IA、IIIA、VIIA、IIB、IIB、IVB若しくはVB族の元素を表し、X'はハロゲン原子より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0033】一般式(5)のハロゲン化物としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素、ブチルクロリド、アミルクロリド、ヘキシリクロリド、ヘプチルクロリド、オクチルクロリド、ノニルクロリド、デシルクロリド、ラウリルクロリド、メチルプロミド、プロピルプロミド、ブチルプロミド、アミルプロミド、ヘキシリプロミド、エチルヘキシリプロミド、ノニルプロミド、セチルプロミド、ジブロモメタン、ジクロロエタン、ジブロモエタン、ジクロロブテン、シクロヘキシリプロミド、クロロホルム、四塩化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブロモベンゼン、ジブロモベンゼン、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化ケイ素、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウム、塩化第一すず、塩化第二すず、ヨウ化すず、三塩化リン、五塩化リン、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三臭化アンチモン、三ふっ化アンチモン、五ふっ化アンチモン、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド、ジメチルアルミニウムアイオダイド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミド、エチルアルミニウムジアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、ジヘキシリアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシリアルミニウムクロリド、ジオクチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルブロミド、ジメチルシリルジクロリド、メチルシリルトリクロリド、フェニルシリルトリクロリド、ジフェニルシリルジクロリド、メチルジクロロシラン、トリブチルチニクロリド、ジブチルチニジクロリド、ブチルチントリクロリド、トリフェニルチニクロリド、ジフェニルチジクロリド、フェニルチントリクロリドが挙げられ

る。これらのうち取扱い易さや経済性の面から塩素化物が好ましく用いられ、より好ましくはジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、塩化第二すず、四塩化ゲルマニウム、五塩化アンチモンが用いられる。これらのハロゲン化物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0034】ハロゲン化物の添加時期は、クロム化合物、アルキル金属化合物及び金属イミド化合物からなる触媒の調製時に添加してもよいし、またオレフィン低重合反応系に直接添加してもよい。またこのハロゲン化物の使用量は、通常クロム化合物1モルに対して0.2~5,000当量であり、好ましくは0.5~2,000当量、より好ましくは1~1,000当量である。

【0035】本発明によれば、上記の如く調製されたクロム化合物、アルキル金属化合物及び金属イミド化合物からなる触媒系に、更にルイス酸を添加し、オレフィンの低重合触媒として供される。ルイス酸の共存により触媒活性の向上の効果が認められる。

【0036】本発明において使用されるルイス酸は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(6)M(Ar)₁ (6)

(式中、1は2~4の整数であり、Mは周期律表第IIB、IIB又はIVB族の元素を表し、Arはアリル基より選ばれた少なくとも一種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0037】一般式(6)のルイス酸としては、例えば、トリス(2-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3-フルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4,5-トリフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、ビス(ペンタフルオロフェニル)亜鉛、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ゲルマニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)スズ、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボロン等が挙げられる。これらのうち入手の容易さ及び活性の面からトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが好ましく用いられる。これらのルイス酸は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。また、上記のハロゲン化物と混合して用いることも可能である。

【0038】ルイス酸の添加時期は、クロム化合物、アルキル金属化合物および金属イミド化合物からなる触媒の調製時に添加してもよいし、また低重合反応系に直接添加してもよい。またこのルイス酸の使用量は、通常クロム化合物1モルに対して0.1~2,000当量であり、好ましくは0.5~1,500当量、より好ましく

は1~1,000当量である。ルイス酸の使用量がクロム化合物1モルに対して0.1当量未満の場合は低重合反応活性が十分得られない。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して2,000当量を越える場合には触媒活性が増加せず経済的に好ましくない。

【0039】このようにして調製された触媒系を用いてオレフィンの低重合反応を行なう。本発明においてクロム触媒の使用量は特に制限されないが、通常、前記溶媒で希釈し、低重合反応液1リットルあたり、クロム化合物が0.001マイクロモル~100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル~10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。

【0040】本発明の方法において用いられるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等のα-オレフィン類、2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン等の内部オレフィン類、イソブチレン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン等の分岐オレフィン類、及び1,3-ブタジエン、イソブレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等のジオレフィン類等が挙げられる。本発明の触媒は、これらのうちエチレンの低重合、特に三量化反応に好適であり、高活性かつ高選択性に1-ヘキセンを得ることができる。

【0041】本発明における低重合反応の温度は、通常-100~250°Cであるが、好ましくは0~200°Cである。反応圧力は、低重合反応系がオレフィン雰囲気であれば、特に制限されないが、通常、絶対圧で0~3,000kg/cm²であり、好ましくは0~300kg/cm²である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、5秒~6時間である。また、オレフィンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力を封入して反応させてもよい。原料ガスであるオレフィンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、低重合反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、オレフィンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0042】本反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれでも実施できる。低重合反応終了後、反応液に例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の重合失活剤を添加して反応を停止させる。失活した廃クロム触媒は公知の脱灰処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去した後、生成したオレフィンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離され

る。また、副生するポリマーは、反応液出口で公知の遠心分離法や生成オレフィンの蒸留分離の際の残渣として分離除去される。

【0043】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

温度計、触媒フィード管及び攪拌装置を備えた内容積300m^lのステンレス製耐圧反応容器を90°Cで加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.189m^ol/1のトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液3.2m^lと乾燥したシクロヘキサン100m^lを反応容器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に9.80mm^ol/1のクロム(II)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液2.1m^l及び28.9mm^ol/1のN-(トリメチルシリル)マレイミド/シクロヘキサン溶液2.1m^lを仕込んだ。

【0044】反応容器を80°Cに加熱し、攪拌速度を1,000r.p.mに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりクロム化合物が反応容器胴側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0045】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg、100°C)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0046】実施例2

温度計、触媒フィード管及び攪拌装置を備えた内容積300m^lのステンレス製耐圧反応容器を90°Cで加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.187m^ol/1のトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液2.4m^l、0.077m^ol/1のジエチルアルミ

ニウムクロリド/シクロヘキサン溶液2.1m^lと乾燥したシクロヘキサン95m^lを反応容器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に0.464mm^ol/1のクロム(II)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液2.2m^l及び28.9mm^ol/1のN-(トリメチルシリル)マレイミド/シクロヘキサン溶液2.1m^lを仕込んだ。

【0047】反応容器を120°Cに加熱し、攪拌速度を1,000r.p.mに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりクロム化合物が反応容器胴側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0048】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg、100°C)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0049】実施例3

ジエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液の代わりに、0.036m^ol/1のB(C₆F₅)₃/オクタン溶液を5.6m^lを用い、さらに0.170mm^ol/1のクロム(II)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液を2.4m^l、0.187m^ol/1のトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液を1.9m^l、および28.9mm^ol/1 N-(トリメチルシリル)マレイミドを0.69m^lを用いたこと以外、実施例2と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0050】比較例1

N-(トリメチルシリル)マレイミドを添加しなかったこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示すが、実施例に比べて触媒活性は低かった。

【0051】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
触媒系				
Cr化合物 μmol	Cr(2-EH) 20.0	Cr(2-EH) 1.0	Cr(2-EH) 0.4	Cr(2-EH) 20.0
金属イミド化合物 μmol	TMSMI 60.0	TMSMI 60.0	TMSMI 20.0	-
金属アルキル化合物 μmol	Et ₂ Al 60.0	Et ₂ Al 44.0	Et ₂ Al 35.5	Et ₂ Al 60.0
ハロゲン化物 μmol	-	Et ₂ AlCl 16.0	-	-
ルイス酸 μmol	-	-	B(C ₆ F ₅) ₂ 20.0	-
反応条件				
反応温度 ℃	80	120	120	80
エチレン圧 kg/cm ²	4.0	4.0	4.0	4.0
反応圧力 kg/cm ²	4.0	4.0	4.0	4.0
反応時間 分	30	30	15	30
結果				
触媒活性 kg-1-ヘキセン/g-Cr-時間	0.8	18.6	83.3	0.1
液体 wt%	52.1	56.7	50.1	17.4
固体(P.E.) wt%	47.9	43.3	49.9	82.6
液体中の wt%				
生成物分布				
C4	16.2	1.6	1.2	34.8
C6	55.7	75.2	85.1	43.2
C8	6.6	4.6	3.9	5.5
C10	15.5	10.7	3.5	6.3
C12+	6.0	8.3	6.7	10.1
C6純度 wt%	91.2	90.2	96.0	94.7

(注) Cr(2-EH) 3 ; クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、TMSMI; N-(トリメチルシリル)マレイミド、C4; ブテン、C6; ヘキセン、C8; オクタン、C10; デセン、C12+; ドデセン以上の高級オレフィン、P.E.; ポリエチレン、C6純度 = (1-ヘキセン/全ヘキセン) × 100

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、クロム化合物、アルキル金属化合物及び安定性の高く、取り扱いの容易な金属イミド化合物からなる触媒を用いてオレフィンの低重合

反応を行うと非常に高い活性で低重合反応を行うことができる。特に原料オレフィンとしてエチレンを用いる場合にはLDPEの原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造することができる。